Ueber die

Einwirkung von Thionylchlorid

auf

einige aromatische Amine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät zu Rostock

vorgelegt

von

Gustav Junghans

aus Wolmirstedt (Prov. Sachsen).

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1892.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem lieben Schwager

Herrn Ingenieur Victor Blom

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Wie das Carbonylchlorid $COCl_2$ auf dem Gebiete der organischen Chemie zur Darstellung vieler Verbindungen dient, so hat auch das ihm analog zusammengesetzte Thionylchlorid $SOCl_2$ in der neuesten Zeit eine grössere Anwendung in der Synthese organischer Verbindungen gefunden.

Das Thionylchlorid, welches seiner Zusammensetzung nach als das Chlorid der symmetrischen schwefligen Säure aufgefasst werden kann, wurde zuerst von Persoz aus Phosphorpentachlorid und schwefliger Säure im Jahre 1849 dargestellt[1]), jedoch das so erhaltene Reaktionsprodukt, ein Gemenge von Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid von diesem Forscher als eine einheitliche Verbindung angesehen.

Erst im Jahre 1857 stellte H. Schiff[2]) das Thionylchlorid als reine Verbindung her, wies seine Zusammensetzung nach und, indem er die darin enthaltene Atomgruppe SO als Thionyl bezeichnete, gab er dem Körper obigen Namen. Die Darstellungsweise, welche Schiff angewendet hatte, war die gleiche seines Vorgängers Persoz.

H. Schiff untersuchte auch schon die Einwirkung des Thionylchlorides auf einige andere

---

[1]) Comptes rendus de l'Acad. des Sciences 26, 86.
[2]) Ann. d. Chemie und Pharm. 102, 111.

Verbindungen[1]). So liess er es auf trockenes Ammoniak einwirken und nahm in dem hierbei entstehenden weissen Niederschlag als Bestandtheil Thionylamid von der Zusammensetzung $SO(NH_2)_2$ an.

A. Michaelis wies[2]) jedoch später nach, dass bei dieser Reaktion ein Gemenge von Schwefelstickstoff, Chlorammonium, schwefligsaurem und polythionsaurem Ammonium entsteht.

A. Michaelis gelang[3]) es ferner, eine neue Darstellungsweise des Thionylchlorids aufzufinden. Diese besteht darin, dass man durch Einleiten von Chlor in Einfach-Chlorschwefel in der Kälte Zweifach-Chlorschwefel SCl_2 darstellt und zu diesem Product dann Schwefelsäureanhydrid hinzudestillirt. Die Reaction verläuft im Wesentlichen nach der Gleichung:

$$SCl_2 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2.$$

Durch fraktionirte Destillation über Schwefel kann man das reine bei 78° siedende Produkt frei von Chlorschwefel erhalten. Das bei meinen Untersuchungen angewandte Thionylchlorid ward auf diese Weise von mir hergestellt.

Nach Schiff verwendete im Jahre 1859 Carius[4]) das Thionylchlorid zur Darstellung der Schwefligsäure-Ester, indem er es auf primäre Alkohole einwirken liess. Auch die Einwirkung auf Phenol untersuchte Carius, erhielt jedoch nur eine dicke zähe nicht einheitliche Flüssigkeit, von deren Untersuchung er abstand.

Schon Schiff hatte bei seinen im Jahre 1857 angestellten Untersuchungen auch die Einwirkung des Thionylchlorids auf Anilin studirt. Nach seinen Angaben schied sich unter heftiger Reaction schon

---

[1]) Ann. d. Chem. 102, 111.
[2]) Michaelis. Anorgan. Chem. I, 641.
[3]) Ann. d. Chem. 170, 1.
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 111, 93.

in der Kälte eine feste leicht zersetzbare Verbindung aus, welche Schiff für eine dem Thionylamid $SO(NH_2)_2$ analog zusammengesetzte Verbindung erklärte.

Den Versuch von Schiff wiederholte Böttinger im Jahre 1878[1]). Er behandelte Anilin, welches er in Benzol gelöst hatte, mit der gleich grossen Menge Thionylchlorid in der Kälte. Nach seinem Berichte schied sich ein fester Körper aus, den Böttinger nach von ihm ausgeführten Analysen als salzsaures Anilin nachwies. Ausserdem theilt er mit, dass er im Benzol ein dunkelgelbes Oel gelöst gefunden habe, welches den charakteristischen Geruch nach Schwefelchlorür besass und, mit Wasser behandelt, stark den Geruch von schwefliger Säure zeigte. Eine nähere Untersuchung dieses Oeles, welches wahrscheinlich die später von A. Michaelis entdeckte Thionylverbindung des Anilins war, fand nicht statt.

Charles E. Colby und Mc. Loughlin[2]) waren die ersten, denen es gelang, die im Thionylchlorid enthaltene Gruppe SO an Kohlenstoff gebunden in andere organische Verbindungen einzuführen.

Sie liessen Thionylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Benzol einwirken und erhielten dabei das Thionylbenzol $SO(C_6H_5)_2$, welches mit Leichtigkeit in Diphenylsulfid und Benzolsulfon umgewandelt werden kann.

Dieselbe Reaktion wurde auch von H. Parker auf das Toluol ausgedehnt[3]) und so das nächst höhere Homologe, das Thionyltoluol oder Diparatolylsulfoxyd erhalten.

Kurze Zeit nach diesen Untersuchungen stellte A. Michaelis[4]) fest, dass die Chloride und Oxy-

---

[1]) Ber. 11, 1407.
[2]) Ber. 20, 195 a.
[3]) Ber. 23, 1845 b.
[4]) Ber. 22, 2228.

chloride des Schwefels, namentlich das Thionylchlorid leicht mit Phenylhydrazin sich umsetzten. Er erhielt so das Thionylphenylhydrazon, indem die Thionylgruppe SO sich mit dem Stickstoff der Amidgruppe verband unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure.

Diese Reaktion, welche durch A. Michaelis und J. Ruhl[1]) auf eine grosse Reihe von Hydrazinverbindungen ausgedehnt wurde, zeigte, dass sich die Thionylgruppe als ein Aldehydrest der Anhydroverbindung der schwefligen Säure auffassen lässt. Zugleich lieferten diese Untersuchungen den Beweis, dass die Thionylgruppe SO sich mit dem Stickstoff der Amidgruppe verbindet, indem die Konstitution des von den oben genannten Forschern dargestellten Thionylmethylphenylhydrazons nur folgender Formel entsprechen kann:

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}—N=SO.$$

Diese Formel findet noch eine gewisse Bestätigung dadurch, dass von A. Michaelis und Philips[2]) nachgewiesen wurde, dass in den Verbindungen der Hydrazine mit Aldehyden, z. B. mit Benzaldehyd der Aldehydrest $C_6H_5CH=$ an den Stickstoff der Phenylhydrazinamidgruppe doppelt gebunden ist, so dass also dem Benzylidenphenylhydrazon die Formel:

$$C_6H_5—NH-N=CH-C_6H_5$$

zukommt.

Nach diesen Versuchen unterwarfen A. Michaelis und E. Godchaux tertiäre Amine der Einwirkung von Thionylchlorid[3]) und erhielten so aus Dimethylanilin das schon von Tursini 1884 erhaltene Thio-

[1]) J. Ruhl. Inaugural-Dissertation. Rostock 1891.
[2]) Ann. d. Chem. 252, 292.
[3]) E. Godchaux. Inaugural-Dissertation. Rostock 1891.

dimethylanilin neben Dimethylanilinsulfochlorid resp. der entsprechenden Säure, während bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Monomethylanilin das Thionylmonomethylanilin entstand:

$$SO\begin{cases} C_6H_4—NH—CH_3 \\ C_6H_4—NH—CH_3 \end{cases}$$

Diese Reaktionen fanden bei Gegenwart von Chloraluminium statt. Dagegen konnte nicht nachgewiesen werden, ob bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Monomethylanilin ohne Chloraluminium eine Thionylverbindung entstanden war.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen stehen die Arbeiten von A. Michaelis und Herz[1]) über die Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre Amine. Das Verfahren war analog dem von Böttinger angewandten. Es wurde die betreffende Amidoverbindung, z. B. Anilin in Benzol gelöst und mit der gleichen Menge Thionylchlorid versetzt. Nachdem die Reaktion in der Kälte verlaufen war, wurde das Produkt im Wasserbade erwärmt, wobei auf's neue eine heftige Einwirkung vor sich ging unter gleichzeitiger Entwickelung von HCl. Die Reaktion ward unterbrochen, als sich das bei der ersten Einwirkung entstandene salzsaure Anilin wieder gelöst hatte. Im Benzol fand sich die Thionylverbindung als ein hellgelbes Oel gelöst. Seine Formel war $C_6H_5N = SO$. Es war also wie bei dem schon erwähnten Thionylphenylhydrazon der Wasserstoff der Amingruppe durch das zweiwerthige Thionylradikal SO ersetzt worden.

Analog stellten diese beiden Forscher noch die Thionylverbindung des Toluidins her, und A. Michaelis

---

[1]) Ber. 23, 3486.

war bald im Stande, nachweisen zu können, dass diese Reaktion eine allgemeine Gültigkeit hat. Er stellte danach den Satz[1]) auf, dass die primären Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe dadurch charakterisirt sind, dass bei ihnen die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch die Thionylgruppe ersetzt werden können.

Zur weiteren Bestätigung dieses Satzes unterzog ich auf den Rath meines Lehrers, des Herrn Professor Michaelis, die Einwirkung von Thionylchlorid auf die höheren Homologen des Anilins einer näheren Untersuchung, deren Resultate ich in der vorliegenden Arbeit darlegen will.

---

[1]) Ber. 24, V., 745.

Thionylchlorid und die Xylidine.

Asymmetrisches Thionyl-o-Xylidin.

$C_6H_3(CH_3)_2N = SO$.

Um den analog der Darstellung des Thionylanilins verlaufenden Reaktionsprozess einzuleiten, wurden von mir 30 gr. des scharf getrockneten salzsauren o-Xylidins mit 40 ccm wasserfreiem Benzol und 30 gr. Thionylchlorid versetzt. Eine Einwirkung trat erst ein, als die Masse auf dem Wasserbade am Rückflusskühler auf circa 50° C. erwärmt wurde. Zugleich trat eine heftige Entwicklung von Salzsäure auf.

Nach Verlauf einiger Stunden, als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Reaktion unterbrochen und fand sich das gesammte angewandte Salz völlig gelöst. Das dunkelbraun gefärbte Produkt ward der Destillation unterworfen, wobei nach Entfernung des Benzol das Thermometer auf 110° C. stieg, bei welcher Temperatur der Inhalt des Kolbens unter Abscheidung von Kohle sich völlig zersetzte. Die Destillation musste daher bei vermindertem Druck und in einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgeführt werden. Bei 20 mm Druck und einer Temperatur von 131° C. ging eine ölige hellgelb gefärbte Flüssigkeit über, welche sich nach den angestellten Analysen als das asymmetrische ortho-Thionyl-Xylidin ergab.

Die Schwefelbestimmung ward mittelst Brom und Wasser im geschlossenen Rohr durch Erhitzen auf 170° C. ausgeführt.

Dieselbe ergab:

Angewandte Substanz: 1,2450 g.

Gefunden: $BaSO_4 = 1{,}7169$ g.

$S = 0{,}2358$ g.

Berechnet: $S = 19{,}16\ ^0/_0$.

Gefunden: $S = 18{,}94\ ^0/_0$.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Angewandte Substanz: 0,2938 g.

Gefunden bei 758 mm und 17° C.:

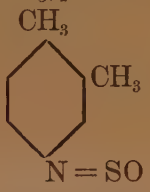
$N = 21{,}4$ ccm.

Berechnet: $N = 8{,}38\ ^0/_0$.

Gefunden: $N = 8{,}43\ ^0/_0$.

Daraus ergab sich die Formel:

$C_6H_3(CH_3)_2N = SO$. oder:



Das asymmetrische Thionyl-o-Xylidin ist leicht löslich in Alkohol und Petroläther, etwas schwerer in Aether. Es erstarrt bei −9° zu einer krystallinischen Masse. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Bildung weisser nadelförmiger Krystalle, welche ein Additionsprodukt der Aminbase mit schwefliger Säure darstellen. In Wasser sinkt es in Form öliger Tropfen unter und wird von demselben erst beim Kochen langsam zersetzt, so dass es sich mit Wasserdämpfen zum Theil unzersetzt übertreiben lässt. Mit Schwefelsäure zersetzt es sich ebenfalls langsam, ist also in dieser Beziehung weit beständiger als das Thionylanilin und Thionyltoluidin. Mit Natronlauge versetzt spaltet es sich dagegen sofort in asymm. o-Xylidin und schwefligsaures Natrium. Diese Reaktion, welche quantitativ verläuft, beweist zugleich, dass der Thionylrest mit dem Stickstoff verbunden ist.

Thionyl-para-Xylidin.

p. $C_6H_3(CH_3)_2N=SO$.

Um die dem p-Xylidin entsprechende Thionylverbindung zu erhalten, wurden 20 gr. des trocknen salzsauren Salzes mit der doppelten Anzahl von ccm Benzol und 20 gr Thionylchlorid versetzt. Auch hier trat die Reaktion erst beim Erhitzen auf dem Wasserbade bei ca. 50 ° C. ein. Nach Beendigung der Reaktion, die sich auch hierbei durch Aufhören der Gasentwicklung und völlige Lösung des Salzes zu erkennen giebt, musste die Trennung der so entstandenen Thionylverbindung vom Benzol ebenfalls durch Destillation im luftverdünnten Raume und in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure vorgenommen werden. Unter gewöhnlichem Drucke erhitzt, zersetzte sich das Reaktionsprodukt schon bei 95 ° C. unter starker Abscheidung von Kohle und Entwicklung von schwefliger Säure.

Bei 20 mm Druck dagegen ging bei 119 ° C. eine röthlichgelbe Flüssigkeit über, deren Analysen ergaben:

Schwefelbestimmung:

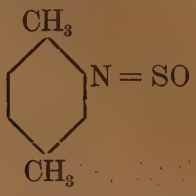
Angewandte Substanz: 1,2345 g.
Gefunden: $BaSO_4 = 1{,}6934$ g.
$S = 0{,}2324$ g.
Berechnet: $S = 19{,}16$ %.
Gefunden: $S = 18{,}81$ %.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,3253 g.
Gefunden bei 758 mm und 20 ° C.:
$N = 23{,}7$ ccm.
Berechnet: $N = 8{,}38$ %.
Gefunden: $N = 8{,}30$ %.

Daraus ergab sich die Formel:

$C_6H_3(CH_3)_2NSO$, oder:



Die Eigenschaften des Thionyl-p-Xylidins sind denen des vorher erwähnten Thionyl-o-Xylidins ganz ähnlich. Es ist also ebenfalls löslich in Alkohol, Aether, Petroläther, dagegen unlöslich in Wasser, von dem es erst bei längerem Kochen unter Entwicklung von SO_2 zersetzt wird. Bei -8^0 C. erstarrt es zu einer festen Masse, die sich als ein Conglomorat von feinen, gelblich gefärbten Nadeln erwies.

Zur Darstellung des

asymmetrischen meta-Thionyl-Xylidins

$[C_6H_3(CH_3)_2N = SO]$

wurde nicht das salzsaure Salz, sondern die freie Aminbase angewendet, von welcher 20 gr in der bestimmten Menge Benzol gelöst und mit 20 gr Thionylchlorid versetzt wurden. Unter heftiger Reaktion, die eine Kühlung des Kolbens verlangte, schied sich sogleich eine weisse feste Masse aus, welche nach der gewohnten Weise am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt ward, bis sie sich wieder völlig gelöst hatte und die Salzsäureentwicklung beendet war.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ging nach Entfernung des Benzols die Thionyl-

verbindung als hellgelbe ölige Flüssigkeit bei 238 ° C. über. Gegen Ende der Destillation erhöhte sich die Temperatur und schied sich zugleich unter geringer Zersetzung etwas Kohle ab.

Bei der Destillation sowohl, als auch beim Stehen an feuchter Luft setzt sich die Thionylverbindung leicht theilweise mit 1 Molekül Wasser in die schwefligsaure Verbindung des m-Xylidins um. Von dieser kann man die Thionylverbindung durch Filtriren, vollständiger durch Behandlung mit niedrig (30 ° — 40 ° C.) siedendem Petroleumäther trennen. Letzterer löst nur die Thionylverbindung und kann von derselben durch Erwärmen leicht entfernt werden.

Die Schwefelbestimmung der so dargestellten Thionylverbindung wurde mit Brom und Wasser ausgeführt. Sie ergab:

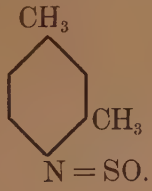
Angewandte Substanz: 0,6294 g.
Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}8701$ g.
$S = 0{,}1195$ g.
Berechnet: $S = 19{,}16\ \%$.
Gefunden: $S = 18{,}98\ \%$.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,2455 g.
Gefunden bei 758 mm und 18 ° C.:
$N = 17{,}8$ ccm.
Berechnet: $N = 8{,}35\ \%$.
Gefunden: $N = 8{,}38\ \%$.

Die Formel des asymmetrischen Thionyl-meta-Xylidins ist demnach:

$$C_6H_3(CH_3)_2N = SO.$$



In einer Kältemischung erstarrte es bei —15° noch nicht; seine Lösungsverhältnisse in Alkohol Aether, Petroleumäther sind dieselben, wie die der vorher erwähnten Verbindungen.

Durch Wasser wird es ebenso schwer wie diese zersetzt und lässt sich ebenfalls mit Wasserdämpfen leicht übertreiben.

Sein specifisches Gewicht ward mittelst Pyknometer bei 14° C. zu 1,149 festgestellt.

Thionylchlorid und die Amine der Trimethylbenzole.

Von den nächst höheren Homologen der Xylidine wurden das Mesidin und das Pseudocumidin auf ihr Verhalten gegen Thionylchlorid untersucht. Da diese Basen in Form ihrer salzsauren Salze nur schwer mit Thinoylchlorid reagiren, so wurden von mir nur die freien Aminbasen angewendet.

Thionylmesidin.

$C_6H_2(CH_3)_3N = SO$.

Darstellung:

30 gr Amidomesitylen in 60 gr Benzol gelöst versetzte ich mit 28 gr Thionylchlorid. Die Einwirkung war eine heftige und erforderte die Kühlung des Kolbens wie bei der Darstellung des Thionyl-m-Xylidins. Nach Abdestilliren des Benzols ging unter gewöhnlichem Druck das Thionylmesidin als hellgelbe Flüssigkeit über. Die dabei eintretende Zersetzung unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von SO_2 war eine nur sehr geringe.

Der Siedepunkt lag bei 241° C.

Unter vermindertem Druck konnte die Destillation ohne jede Zersetzung vorgenommen werden.

Die Schwefelbestimmung, mit Brom ausgeführt, ergab: Angewandte Substanz: 0,6484 g.

Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}8483$ g.

$S = 0{,}1165$ g.

Berechnet: $S = 17{,}68\,\%$.

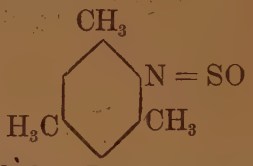
Gefunden: $S = 17{,}96\,\%$.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,4132 g.

Gefunden bei 760 mm und 17 ° C:
N = 28,5 ccm.
Berechnet: N = 7,73 %.
Gefunden: N = 7,94 %.

Mit diesen Analysen stimmt die Formel $C_6H_2(CH_3)_3N=SO$ überein.



In den gewöhnlichen Lösungsmitteln für Thionylverbindungen ist auch das Thionylmesidin löslich. Seine Trennung von Schwefligsäure-Mesidin, welches durch Zersetzung der Thionylverbindung entsteht, wird analog dem beim Thionyl-m-Xylidin angegebenen Verfahren durch Petroleumäther bewirkt.

In einer Kältemischung erstarrte es bei - 11 ° C.

Sein specifisches Gewicht ward im Pyknometer bei 14 ° C. auf 1,121 festgestellt.

Das Thionylmesidin ist gegen Wasser ausserordentlich beständig. Durch Kochen mit demselben wird es fast gar nicht zersetzt und lässt sich deshalb unter kaum bemerkbarer Zersetzung mit Wasserdämpfen übertreiben. Es ist also beständiger als die Thionylxylidine, wie diese wieder beständiger sind, als die Thionylverbindungen des Anilins und Toluidins, welch letztere schon, in der Kälte mit Wasser geschüttelt, von diesem zersetzt werden [1]), so dass es wahrscheinlich ist, dass mit steigender Anzahl der Methylgruppen auch die Beständigkeit der betreffenden Thionylverbindungen wächst.

Mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt sich das Thionylmesidin erst langsam beim Kochen, mit Natronlauge dagegen sofort in Mesidin und schwefligsaures Natrium.

[1]) Ber. 24, 751.

Thionylpseudocumidin.

$C_6H_2(CH_3)_3N = SO.$

Die Darstellung des dem Thionylmesidin isomeren Thionylpseudocumidin ist den vorhergegangenen Darstellungsweisen des Thionylmesidin analog, nur nimmt dieselbe längere Zeit in Anspruch, da sich das in festem Zustande befindliche Pseudocumidin langsamer in Benzol löst. Die Thionylverbindung erhält man nach Abdestilliren des Benzol als eine röthlichgelbe Flüssigkeit von öliger Beschaffenheit, die unter gewöhnlichem Druck bei 246° C. siedet. Die hierbei auftretende Zersetzung unter Abscheidung von Kohle ist stärker, als es bei der Destillation des Thionylmesidins der Fall war. In kleinen Mengen (bis zu 5 gr) destillirt, tritt keine Zersetzung auf. Unter vermindertem Druck von 20 mm siedet es bei 129° C.

Die Schwefelbestimmung ergab (mit Salpetersäure ausgeführt):

Angewandte Substanz: 0,5738 g.
Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}7339$ g.
$S = 0{,}1008$ g.
Berechnet: $S = 17{,}68\ \%$.
Gefunden: $S = 17{,}56\ \%$.

Stickstoffbestimmung:
Angewandte Substanz: 0,2988 g.
Gefunden bei 761 mm und 18° C.:
$N = 20{,}6$ ccm.
Berechnet: $N = 7{,}73\ \%$.
Gefunden: $N = 7{,}98\ \%$.

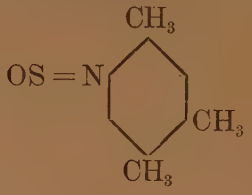
Die Eigenschaften des Thionylpseudocumidins sind ähnlich denen des Thionylmesidins. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether

und in Petroleumäther, mittelst dessen es von etwa beigemengtem Schwefligsäure-Pseudocumidin getrennt werden kann. Gegen Wasser und Schwefelsäure ist es ebenfalls sehr beständig. Mit Wasserdampf geht es über. Durch NaOH wird es in Pseudocumidin und Na_2SO_3 zerlegt. In einer Kältemischung erstarrt es bei —10 ° C.

Sein specifisches Gewicht wurde durch ein Pyknometer bestimmt; ich fand dasselbe bei 14 ° C. gleich 1,078.

Die Formel des Thionylpseudocumidin ist:

$$C_6H_2(CH_3)_3N=SO.$$



Thionylchlorid und Phenetidin.

Thionylamidophenetol.

$C_6H_4(N=SO)OC_2H_5$.

Im Anschluss an die Homologen des Anilins untersuchte ich die Einwirkung des Thionylchlorides auf das p-Amidophenetol.

$C_6H_4(NH_2)OC_2H_5$.

Das p-Amidophenetol (Phenetidin) lässt sich aus seiner Acetylverbindung, dem bekannten Phenacetin, nur schwierig abscheiden.

Am leichtesten gelang es mir, als ich 50 gr Phenacetin mit einer konzentrirten alkoholischen Kalilösung mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Der Alkohol ward dann abdestillirt, das sich abscheidende Phenetidin mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Aetzkali getrocknet und durch Destillation gereinigt. Die Ausbeute betrug etwa 80 % der theoretischen.

Das so dargestellte Phenetidin ward in Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Thionylchlorid versetzt. Nach Beendigung der im übrigen der Darstellung der vorerwähnten Thionylverbindungen analog verlaufenden Reaktion und nach Erkalten des Kolbens schied sich bei geringem Zusatz von Benzol schon ein Theil der Thionylverbindung in Form nadelförmiger Krystalle aus. Die Destillation des Thionyl-p-amidophenetols konnte nur unter vermindertem Drucke vor sich gehen, da andernfalls eine völlige Zersetzung unter Abscheidung von Kohle eintrat. Bei 220 mm ging dasselbe bei 220 ° C. als hellgelbe Flüssigkeit über.

Reiner und leichter erhielt ich die Verbindung dadurch, dass ich das Benzol durch Abdestilliren entfernte, den Rückstand in wasserfreiem Ligroïn löste und durch schnelles Abdunsten desselben das reine Reaktionsprodukt krystallisirt erhielt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schied sich das Thionylphenetidin in Form hellgelb gefärbter nadelförmiger Krystalle aus, die sich zu drusenartigen Gebilden vereinigten.

Dieselben schmolzen schon bei 32 ° C., also schon durch die Handwärme.

Die mit Brom und Wasser ausgeführte Schwefelbestimmung ergab:

Angewandte Substanz: 0,4080 g.
Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}5122$ g.
$S = 0{,}0702$ g.
Berechnet: S = 17,48 %.
Gefunden: S = 17,21 %.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,3228 g.
Gefunden bei 761 mm und 18 ° C.:
N = 21,1 ccm.
Berechnet: N = 7,65 %.
Gefunden: N = 7,55 %.

Die Formel ist demnach:

$$C_6H_4(N=SO)OC_2H_5.$$

Die Konstitutionsformel:

Das Thionylamidophenetol ist wie die Thionylxylidine und Thionylcumidine leicht löslich in Aether, Alkohol und Ligroïn. Von Wasser wird es ebenfalls nur langsam, wenn auch schneller wie das Thionylmesidin, zersetzt, sofort mit Natronlauge in Phenetidin und schwefligsaures Salz.

Condensationsprodukte der Thionylverbindungen mit aromatischen Aldehyden.

In Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über Thionylamine stellte A. Michaelis fest[1]), dass die Thionylverbindungen des Anilins und o-Toluidins sich mit Benzaldehyd zu krystallisirten schwefelhaltigen Verbindungen condensiren. Diese Condensationsprodukte schieden sich unter lebhafter Erwärmung aus, wenn man die Thionylverbindung mit gleichen Theilen der betreffenden freien Base in Alkohol löste und Bezaldehyd hinzufügte. Er erhielt so das von ihm schwefligsaures Benzanilin genannte Produkt in Form kleiner weisser Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 124° C. lag.

Schon H. Schiff[2]) hatte diese Verbindung im Jahre 1881 durch Einwirkung von Benzaldehyd auf schwefligsaures Anilin erhalten und nach einer Schwefelbestimmung ihr die Formel

$$2\ C_6H_5NH_2,\ 2\ C_6H_5CHO,\ SO_2$$

gegeben.

A. Michaelis wies jedoch nach[3]), dass dieser Verbindung die Formel

$$\mathbf{2\ C_6H_5NH_2,\ C_6H_5CHO,\ SO_2}$$

zukommt.

---

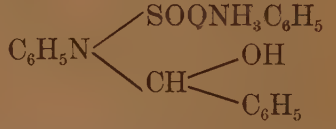
[1]) Ber. 24, 749.
[2]) Ann. d. Chem. 210. 128,
[3]) Ber. 24. 750.

Bedingung zur Bildung dieser Verbindungen ist die Gegenwart von Wasser, fehlt solches, so entsteht unter Wasseraustritt das Benzylidenanilin.

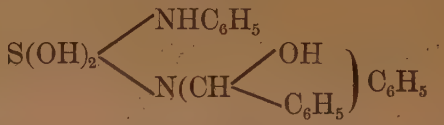
$$C_6H_5CH = NC_6H_5.$$

Die Konstitution dieser und ähnlicher Kondensationsprodukte der Thionylverbindungen ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Sieht man das Anilinsulfit 2 $C_6H_5NH_2$, SO_2 als Salz der Phenythionaminsäure an, so ist die Constitutionsformel:



Legt man dem Anilinsulfite die Harnstoffformel unter, so ergiebt sich:



Es lag die Vermuthung nahe, dass auch die von mir dargestellten Thionylverbindungen ähnliche Condensationsprodukte bilden würden und zwar nicht allein mit Benzaldehyd, sondern auch mit anderen Aldehyden der aromatischen Reihe, wie mit Zimmtaldehyd und Anisaldechyd.

Auf Rath des Herrn Prof. Michaelis unterzog ich eine Reihe von Condensationsprodukten dieser Art einer näheren Untersuchung, deren Resultate ich hier darlegen will.

Condensationsprodukte mit Benzaldehyd.

Um das Condensationsprodukt des a. m-Thionyl-xylidins mit Benzaldehyd herzustellen, also nach der oben angegebenen Nomenclatur das schwefligsaure Benzxylidin, verfuhr ich folgendermassen.

In einem Becherglase wurden 10 gr asymmetrisches Thionyl-m-Xylidin und 9 gr. as. m-Xylidin in 95 % Alkohol gelöst und dann tropfenweise Benzaldehyd hinzugefügt. Unter starker Erwärmung trat ein Erstarren der Masse zu einem festen krystallinischen Produkte ein, welches mit Petroleumäther, in welchem diese Verbindung unlöslich war, mehrmals gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es krystallisirt in nadelförmigon Prismen, deren Schmelzpunkt bei 98° C. lag.

Wenn die Verbindung während des Umkrystallisirens oder nachher zu lange mit feuchter Luft in Berührung bleibt, so geht sie in die Benzylidenverbindung über, $C_6H_2(CH_3)_2N = CHC_6H_5$, welche ein gelbes Oel darstellt, das über 300° C. unzersetzt siedet.

Die mit Brom und Wasser ausgeführte Schwefelbestimmung des nach oben beschriebenem Verfahren erhaltenen Condensationsproduktes ergab:

I. Angewandte Substanz: 0,3402 g.
Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}1917$ g.
$S = 0{,}0263$ g.
Berechnet: $S = 7{,}76$ %.
Gefunden: $S = 7{,}73$ %.

II. Angewandte Substanz: 0,4102 g.
Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}2330$ g.
$S = 0{,}0320$ g.

Berechnet: S = 7,76 %.
Gefunden: S = 7,8 %.

Stickstoffbestimmung:
Angewandte Substanz: 0,2622 g.
Gefunden bei 761 mm und 13 ° C.:
N = 14,8 ccm.
Berechnet: N = 6,8 %.
Gefunden: N = 6,54 %.

Nach diesen Analysen ist die Formel:

$$2\ C_6H_3(CH_3)_2NH_2,\ C_6H_5CHO,\ SO_2.$$

Das nach dieser Formel zusammengesetzte Condensationsprodukt ist unlöslich in Petroleumäther und Aethyläther, leicht löslich in Alkohol. Durch Wasser wird es schwer zersetzt, leicht durch Natronlauge unter Bildung von m-Xylidin, Benzaldehyd und schwefligsaurem Natrium.

Das Condensationsprodukt des Thionyl-Mesidins mit Benzaldehyd ward in analoger Weise dargestellt.

Ein Molekül der Thionylverbindung, ein Molekül der Base und einige Tropfen Benzaldehyd mit wasserhaltigem Alkohol bilden das Mischungsverhältniss. Aus dem durch Erstarren fest gewordenen krystallinischen Produkte gewann ich durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser das reine Produkt in weissen kleinen Krystallnadeln, die bei 88 ° C schmolzen.

Schwefelbestimmung:
Angewandte Substanz: 0,2352 g.
Gefunden: $BaSO_4$ = 0,1223 g.
S = 0,0168 g.

Berechnet: S = 7,27 %.
Gefunden: S = 7,14 %.

Stickstoffbestimmung:
Angewandte Substanz: 0,3478 g.
Gefunden bei 760 mm und 14° C.:
N = 18,4 ccm.
Berechnet: N = 6,36 %.
Gefunden: N = 6,21 %.

Demnach würde die Formel analog der beim m-Xylidinthionylcondensationsprodukt aufgestellten sein:

$$2\ C_6H_2(CH_3)_3NH_2,\ C_6H_5CHO,\ SO_2.$$

Dieses Condensationsprodukt mit Benzaldehyd ist ebenfalls unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol; gegen Feuchtigkeit ist es ziemlich beständig. Durch Alkalien wird es in seinen Componenten nach gewohnter Weise gespalten.

Die dem eben beschriebenen Condensationsprodukt isomere Verbindung des Thionyl-Pseudocumidins wurde in ganz analoger Weise durch Vermischen der bestimmten Gewichtstheile des Thionylamins, Base und Benzaldehyd erhalten.

Es entstand ein gelblich gefärbter fester Körper, aus welchem sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Produkt in kleinen weissen Prismen erhalten liess.

Der Schmelzpunkt lag bei 108° C.

Schwefelbestimmungen:
I. Angewandte Substanz: 0,1483 g.
Gefunden: $BaSO_4$ = 0,079 g.
S = 0,01085 g.

Berechnet: S = 7,27 %.
Gefunden: S = 7,31 %.

II. Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,2120 g.
Gefunden bei 756 mm und 18 ° C.:
N = 10,5 ccm.
Berechnet: N = 6,36 %.
Gefunden: N = 5,71 %.

Die Formel ist demnach:

$2\ C_6H_2(CH_3)_3NH_2,\ C_6H_5CHO,\ SO_2$.

Die Eigenschaften dieses Condensationsproduktes sind völlig analog denen des Condensationsproduktes vom Thionylmesidin.

Condensationsprodukt mit Zimmtaldehyd.

Von den Condensationen der Thionylverbindungen mit Zimmtaldehyd habe ich diejenige des Thionylmesidins hergestellt.

Die Reaktion verlief auch hier völlig analog den schon früher erwähnten, nur dass das erhaltene Condensationsprodukt nicht gleich erstarrte, sondern erst nach einigen Stunden. Es bildet nach dem Umkrystallisiren Drusen von gelblich gefärbten Nadeln, die bei 68° C. schmolzen.

Seine Löslichkeitsverhältnisse, sowie seine Beständigkeit gegen Feuchtigkeit waren analog den eben erwähnten Condensationsprodukten mit Benzaldehyd.

Schwefelbestimmungen:

I. Angewandte Substanz: 0,2407 g.
Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}1174$ g.
Berechnet: S = 6,87 %.
Gefunden: S = 6,69 %.

II. Angewandte Substanz: 0,2286 g.
Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}1136$ g.
S = 0,0156 g.
Berechnet: S = 6,87 %.
Gefunden: S = 6,83 %.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 3570 g.
Gefunden bei 762 mm und 15° C.:
N = 18 ccm.
Berechnet: N = 6,01 %.
Gefunden: N = 5,92 %.

Formel:

$2\ C_6H_2(CH_3)_3NH_2,\ C_6H_5CHCHCHO,SO_2$.

Im Anschluss an diese Körper stellte ich noch die Condensationsprodukte einiger Thionylverbindungen mit Anisaldehyd her.

Condensationsprodukte mit Anisaldehyd.

Aus dem asymmetrischen Thionyl-m-Xylidin und dem Anisaldehyd entsteht bei Gegenwart von Wasser oder der freien Base unter lebhafter Erwärmung ein festes Produkt, welches aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 111° C.

In Ligroïn und Aether unlöslich, wird es mit Wasser nur langsam zersetzt, sofort unter Erwärmung mit Alkalien und zwar in die freie Base, Anisaldehyd und schwefligsaurem Alkali.

Schwefelbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1592 g.
Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}0853$ g.
$S = 0{,}0117$ g.
Berechnet: $S = 7{,}24\ \%$.
Gefunden: $S = 7{,}31\ \%$.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,3512 g.
Gefunden bei 758 mm und 16° C.:
$N = 19$ ccm.
Berechnet: $N = 6{,}33\ \%$.
Gefunden: $N = 6{,}29\ \%$.

Danach besitzt die Verbindung die Formel:
$2\ C_6H_2(CH_3)_2NH_2,\ C_6H_4(OCH_3)CHO,\ SO_2$.

Das Condensationsprodukt des Thionyl-Mesidin mit Anisaldehyd wird in genau derselben Weise wie das soeben erwähnte m-Thionylxylidin-anisin erhalten.

Es schmilzt bei 79,5° C. und krystallisirt in weissen Nadeln. Seine sonstigen Eigenschaften sind denen der andern Condensationsprodukte gleich.

Schwefelbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,2529 g.
Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}1250$ g.
$S = 0{,}01715$ g.
Berechnet: $S = 6{,}81\ \%$.
Gefunden: $S = 6{,}79\ \%$.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,2837 g.
Gefunden bei 756 mm und 15° C.:
$N = 14{,}3$ ccm.
Berechnet: $N = 5{,}96\ \%$.
Gefunden: $N = 5{,}88\ \%$.

Formel:

$2\ C_6H_2(CH_3)_3NH_2,\ C_6H_4(OCH_3)CHO,\ SO_2$.

Wendet man anstatt des Thionyl-Mesidins das isomere Thionyl-Pseudocumidin zur Condensation mit Anisaldehyd an, so erhält man ebenfalls ein schwefelhaltiges Produkt, welches aus wasserhaltigem Alkohol in kleinen weissen Nadeln krystallisirt, welche bei 103° C. schmelzen.

Wie die übrigen eben genannten Condensationsprodukte ist auch dieser Körper in Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Aether und Ligroïn.

Schwefelbestimmung:

Angewandte Substanz: 0.1613 g.
Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}0795$ g.
$S = 0{,}0109$ g.
Berechnet: $S = 6{,}81\ \%$.
Gefunden: $S = 6{,}76\ \%$.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,2948 g.
Gefunden bei 756 mm und 16° C.:
$N = 15{,}2$ ccm.
Berechnet: $N = 5{,}96\ \%$.
Gefunden: $N = 5{,}98\ \%$.

Bei einem Versuche, das Condensationsprodukt des Thionyl-p-Xylidin mit Benzaldehyd zu erhalten, erhielt ich beim Mengen der bekannten Gewichtsmengen nur ein schwefelfreies Produkt, welches in schönen grossen tafelförmigen Krystallen aus Alkohol krystallisirte und dessen Schmelzpunkt bei 96° C. lag. Es war löslich in Aether und Alkohol, sehr beständig gegen Wasser.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,3242 g.

Gefunden bei 756 mm und 15° C.:

N = 18,2 ccm.

Berechnet: N = 6,7 %.

Gefunden: N = 6,5 %.

Darnach ist dieser Körper ein Benzylidin-p-Xylidin von der Formel:

$$C_6H_3(CH_3)_2N = CH(C_6H_5).$$

Einen ähnlichen Körper erhielt ich als beim Umkrystallisiren des aus Thionylmesidin und Anisaldehyd erhaltenen Condensationsproduktes, welches bei 79,5° schmolz, die alkoholische Lösung längere Zeit der Luft ausgesetzt war. Es schied sich neben einem gelben Oel ein schwefelfreies Condensationsprodukt des Mesidins mit Anisaldehyd in schönen monoklinen Prismen aus, welche bei 67° C. schmolzen. Dieser Körper war ebenfalls in Alkohol und Aether löslich. Gegen Wasser verhielt er sich beständig.

Es ist dies das Mesidinanisidin:

$$C_6(CH_3)_3H_2N = HC(OCH_3)C_6H_4.$$

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis ausgeführt.

Ich erlaube mir an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis für die werthvollen Rathschläge und Unterstützungen bei der Ausführung der Arbeit den wärmsten Dank auszusprechen.